

Высокорезистивные материалы

Раджабов Евгений Александрович

Лекция 12

Апконверсия диэлектриков

По мотивам доклада

**Эффективная апконверсия в щелочноземельных фторидах,
активированных ионами Yb^{3+} - Ho^{3+}**

Е. А. Раджабов, Р.Ю. Шендрик

ЛЛФ 2018,2-7 июля, Аршан

План

1. Введение
2. Методика эксперимента
3. Спектры свечения
4. Спектры возбуждения
5. Спектры поглощения
6. Эффективность апконверсии
7. Заключение



Введение

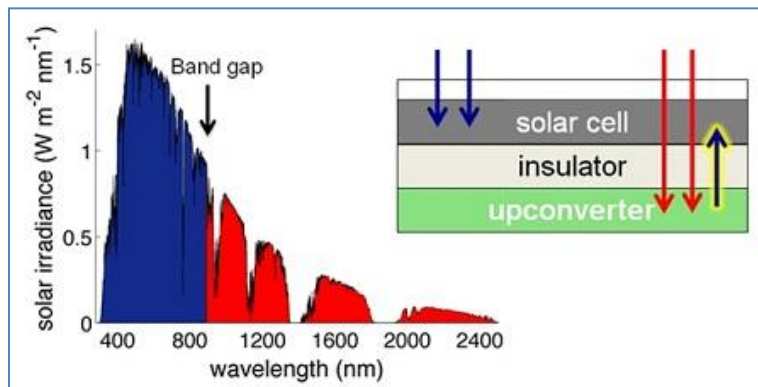


П.П.Феофилов

Поиск эффективных люминофоров преобразующих ближнее инфракрасное излучение в видимый свет остается актуальной задачей.

Ион Yb^{3+} является эффективным сенсбилизатором для ионов Ho^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} из-за его большого сечения поглощения около 980 нм и эффективного переноса энергии возбуждения.

Детальные механизмы переноса и структура дефектов требуют исследований.



F. Auzel

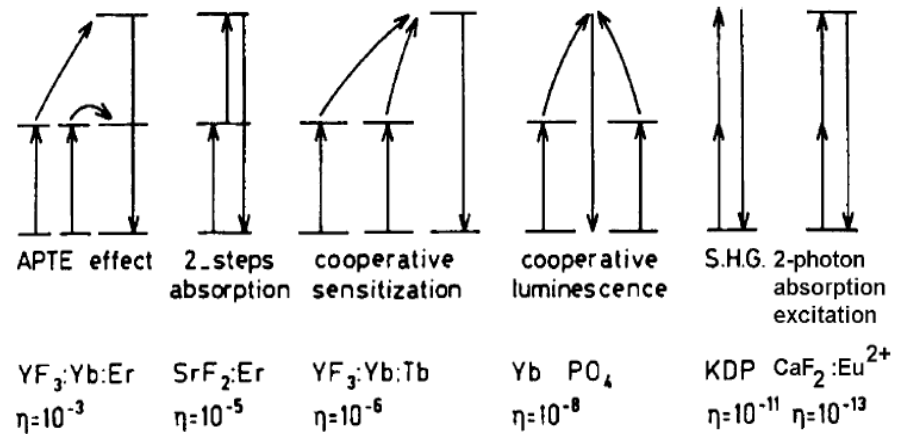


Figure 3. Various two-photon upconversion processes with their relative efficiency in considered materials.

Chem. Rev. 2004, 104, 139–173

Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids

François Auzel

Введение

Схемы
C. Ronda
2008

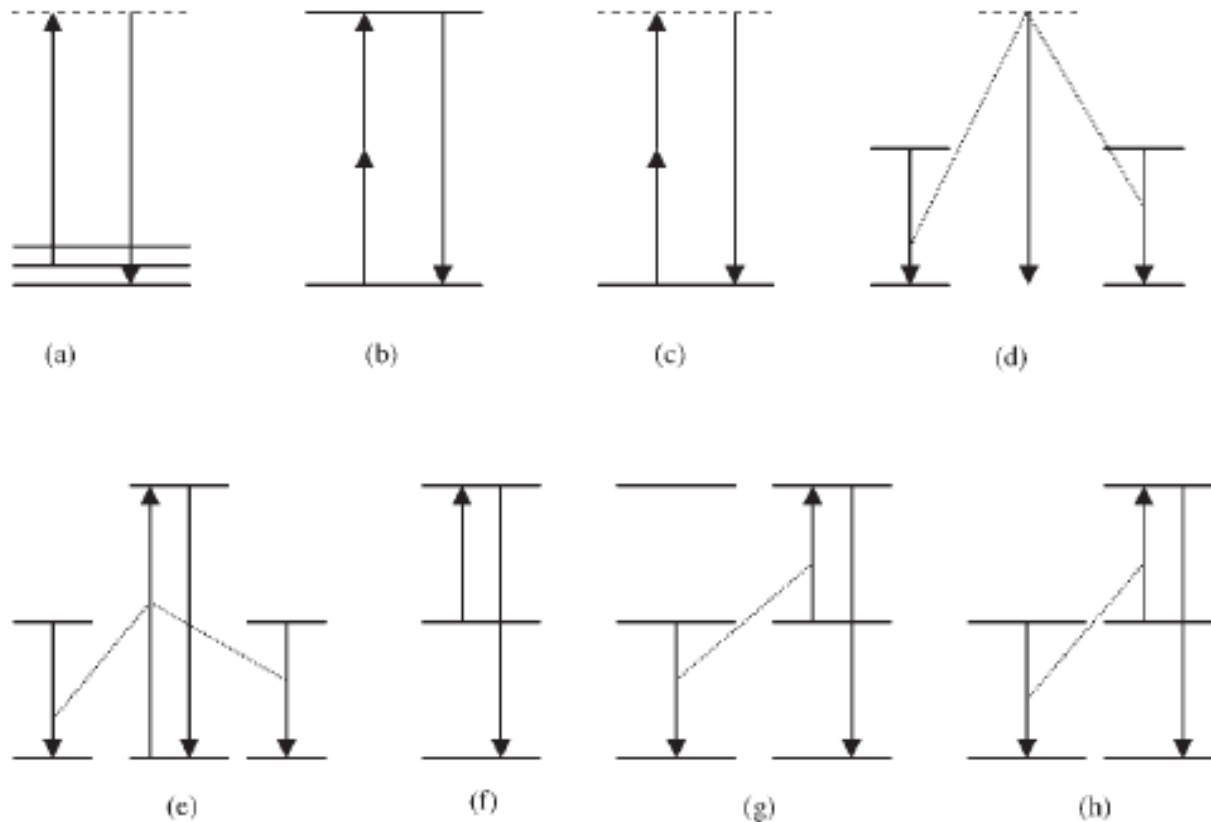


Fig. 6.1 Eight of the most relevant processes that convert long-wavelength excitation light into shorter-wavelength emission light. The processes are (a) anti-Stokes Raman emission, (b) 2-photon excitation, (c) second harmonic generation, (d) cooperative luminescence, (e) cooperative sensitization, (f) excited state

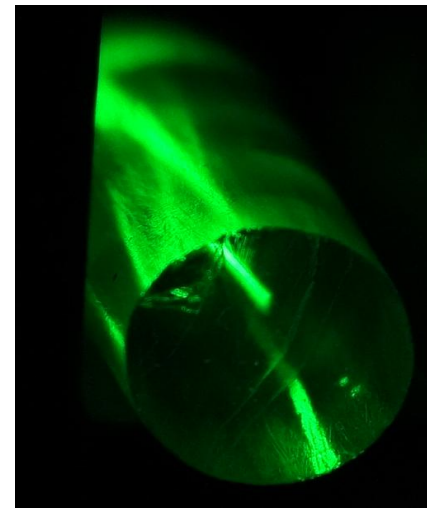
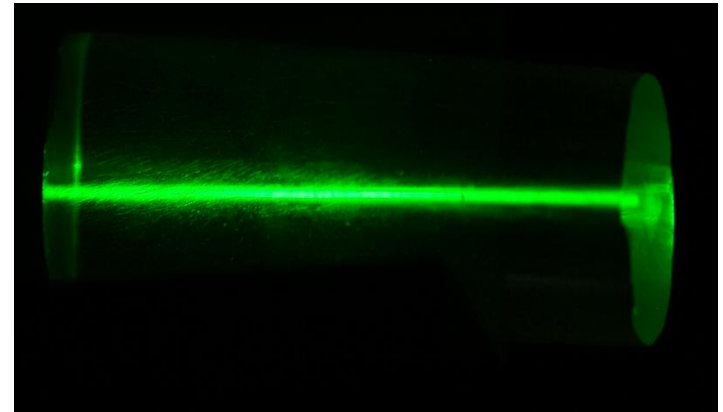
absorption, (g) energy transfer upconversion, and (h) sensitized energy transfer upconversion. The dotted lines indicate nonradiative energy transfer processes, the dashed horizontal lines indicate virtual states, and the arrows indicate excitation (upward) or emission (downward) transitions.

Эксперимент

Для возбуждения анти-стоксовой люминесценции использовался полупроводниковый лазерный модуль 980 нм с измеренной мощностью 69 мВт.

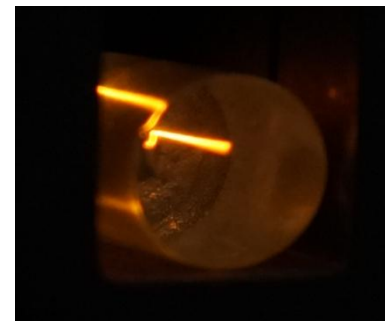
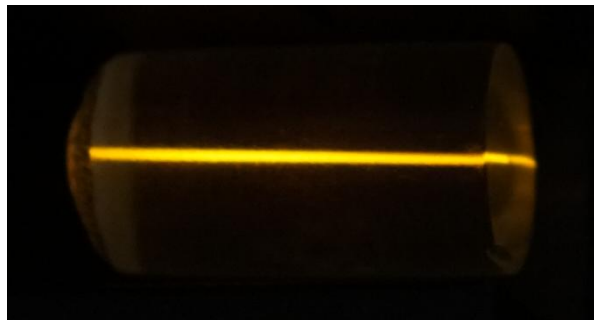
В ряду изученных пар лантаноидов Yb-RE (RE - Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm) только Yb-Ho, Yb-Er и Er обладали эффективной видимой апконверсионной люминесценцией. Слабой видимой апконверсионной люминесценция обнаружена также в парах Yb – Tm, Yb-Tb.

Нами исследована эффективная апконверсия в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 активированных YbF_3 - HoF_3 с концентрациями в интервале 0.01 до 10 моль. %.

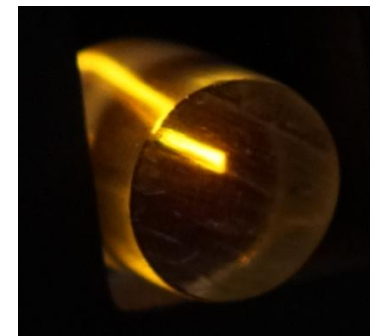
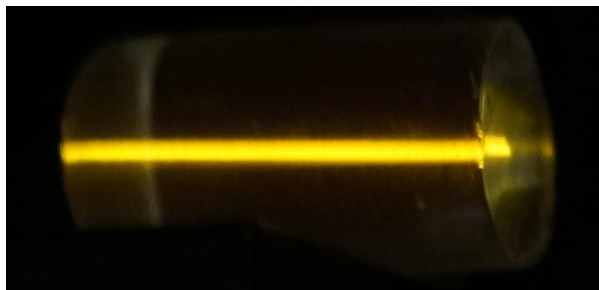


Эксперимент

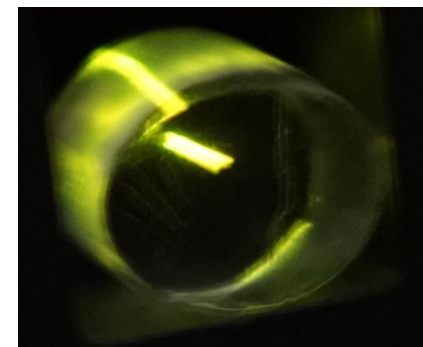
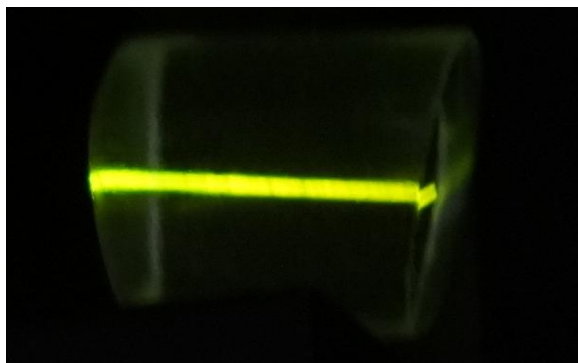
$\text{CaF}_2 - 0.3\% \text{ErF}_3$



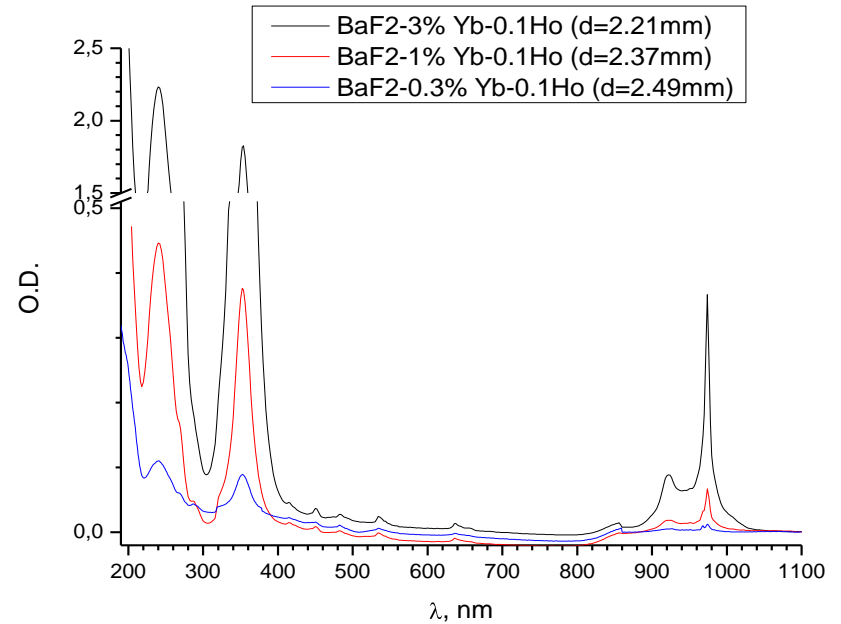
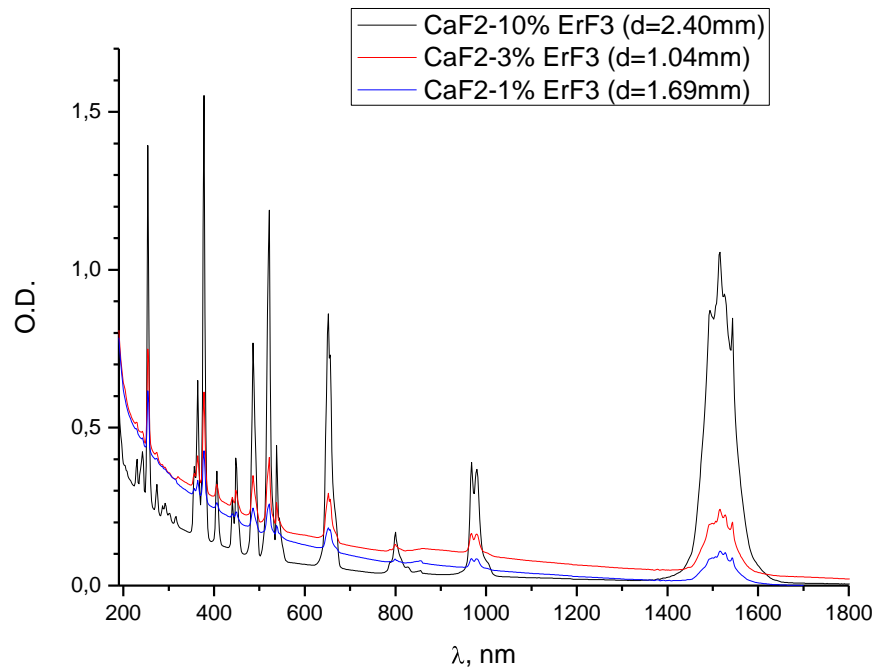
$\text{SrF}_2 - 1\% \text{ErF}_3$



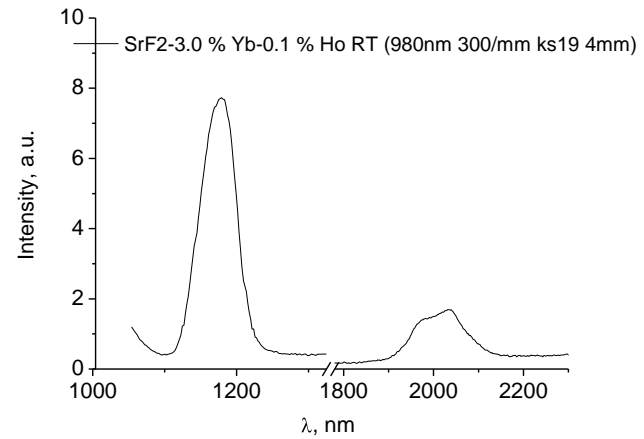
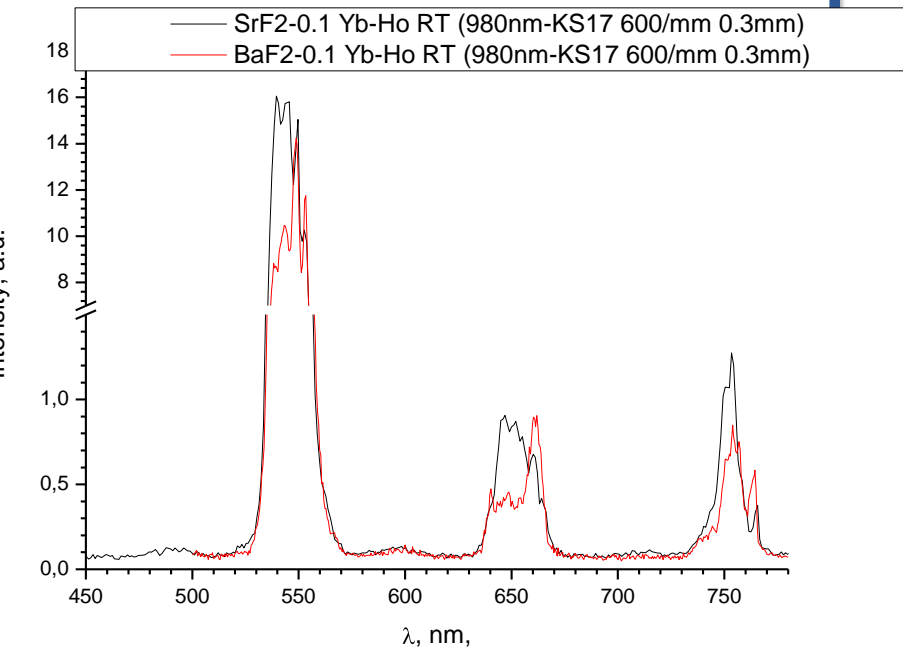
$\text{BaF}_2 - 0.3\% \text{ErF}_3$



Спектры поглощения

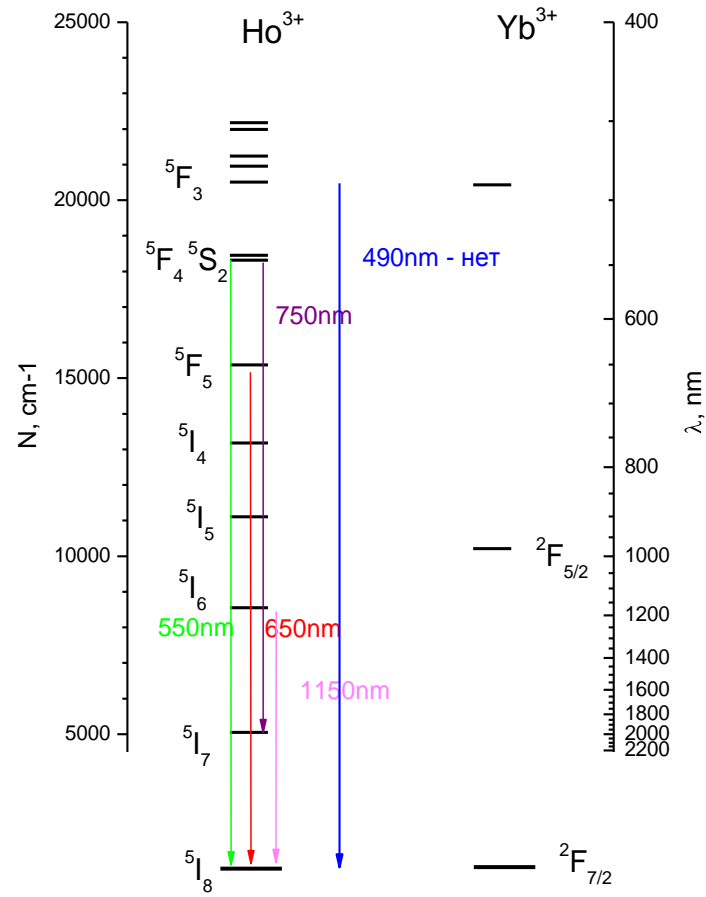
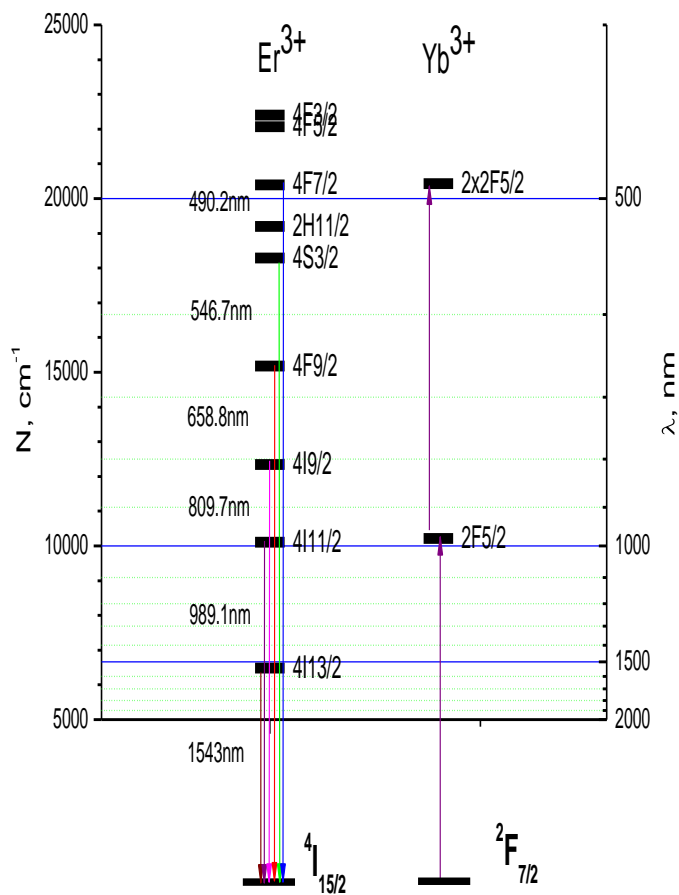


Спектры свечения

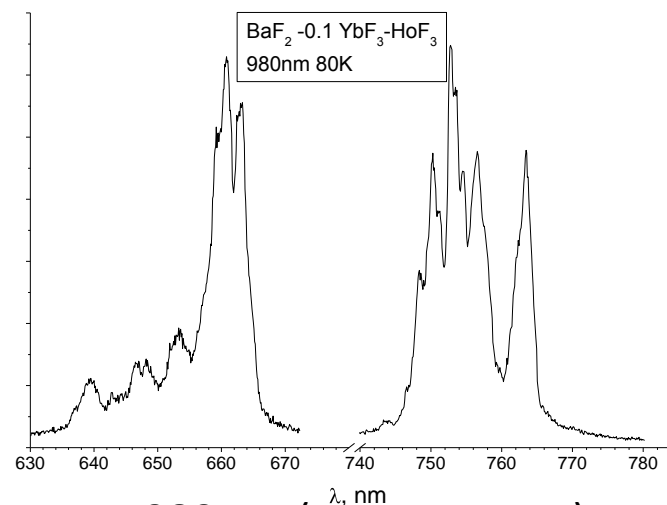
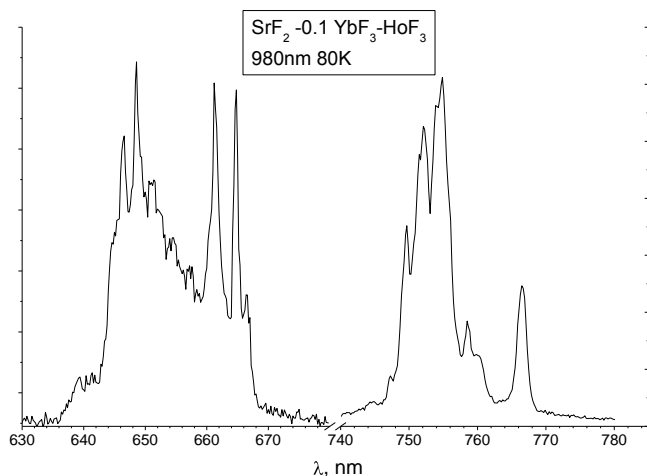
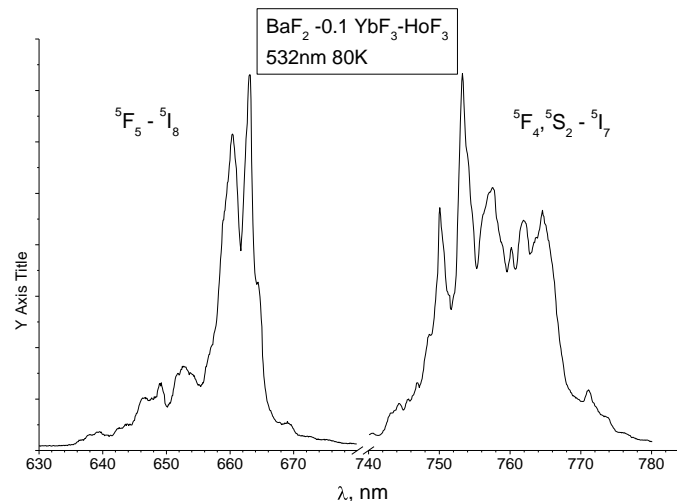
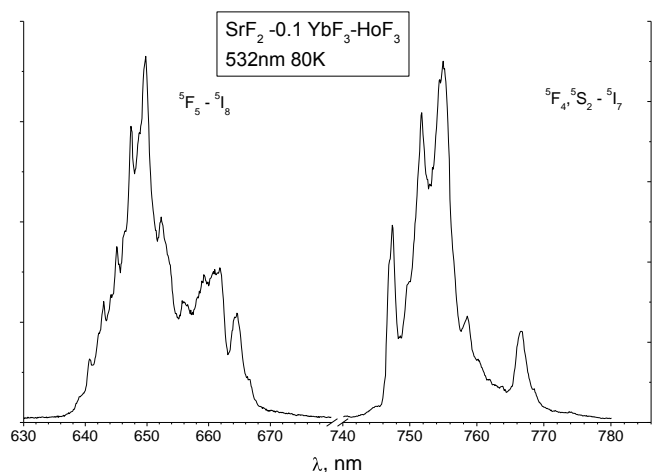


$$P_{SA} = \frac{1}{\tau_S} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6$$

Диаграммы уровней Yb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}

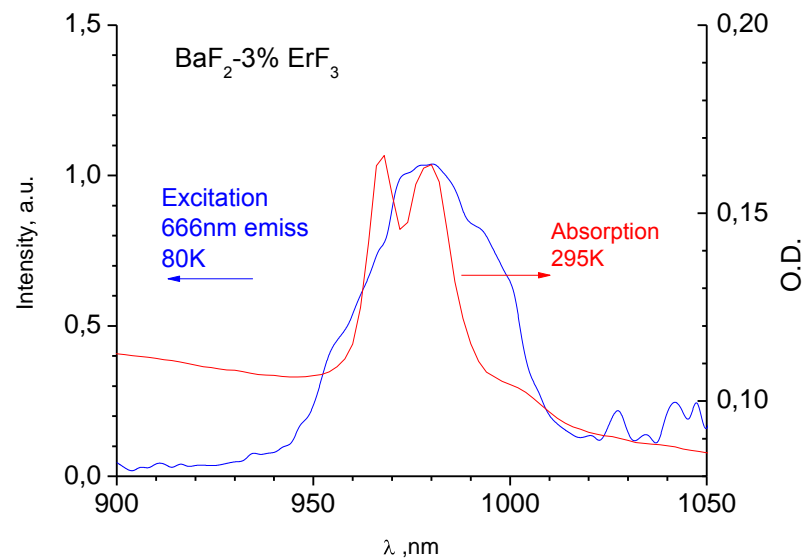
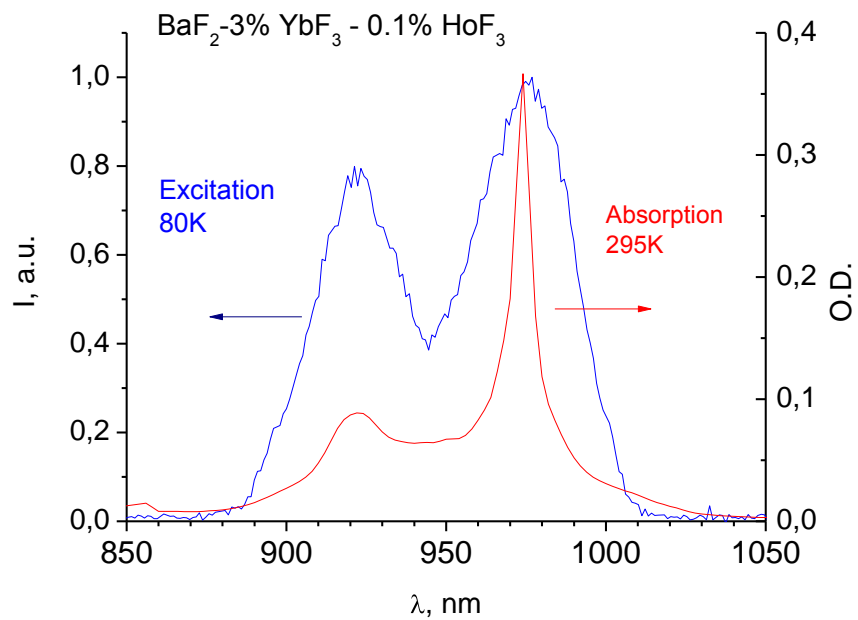


Спектры свечения

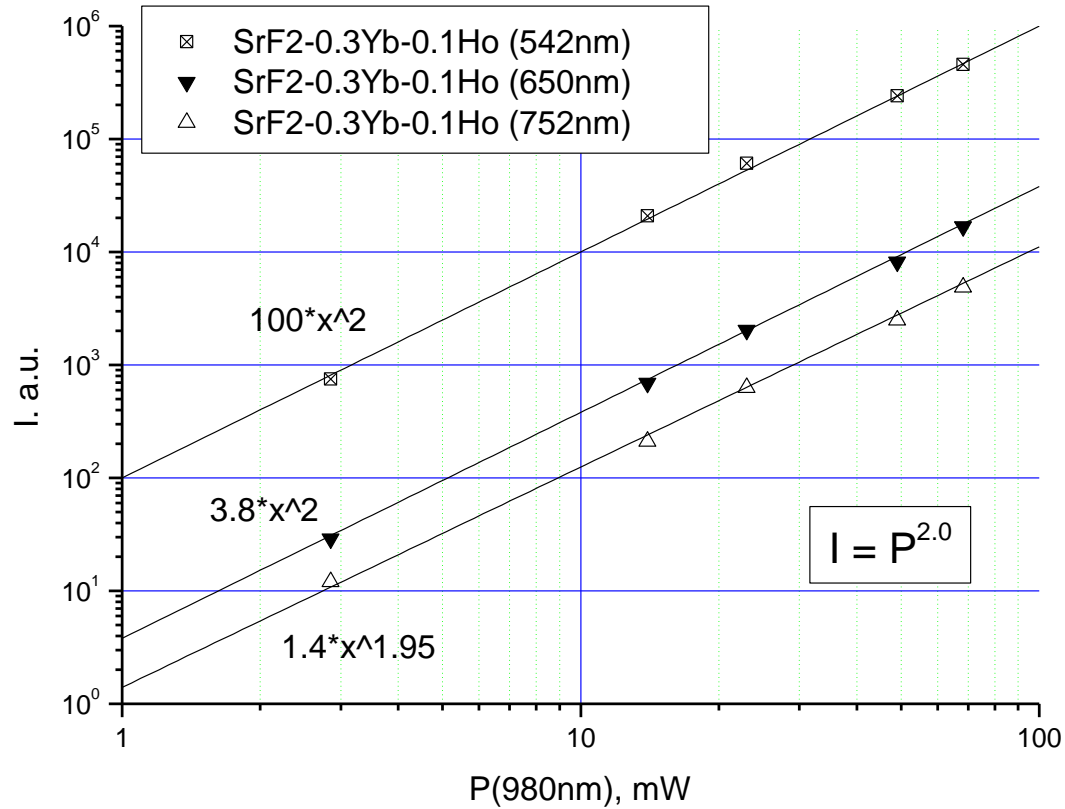


Структуры полос Ho³⁺ при возбуждении лазером 980 нм (апконверсия) и при возбуждении 532 нм, попадающем в край полосы Ho³⁺, значительно отличаются.

Спектры возбуждения

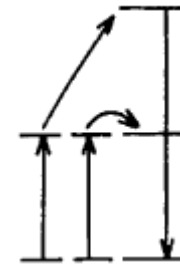
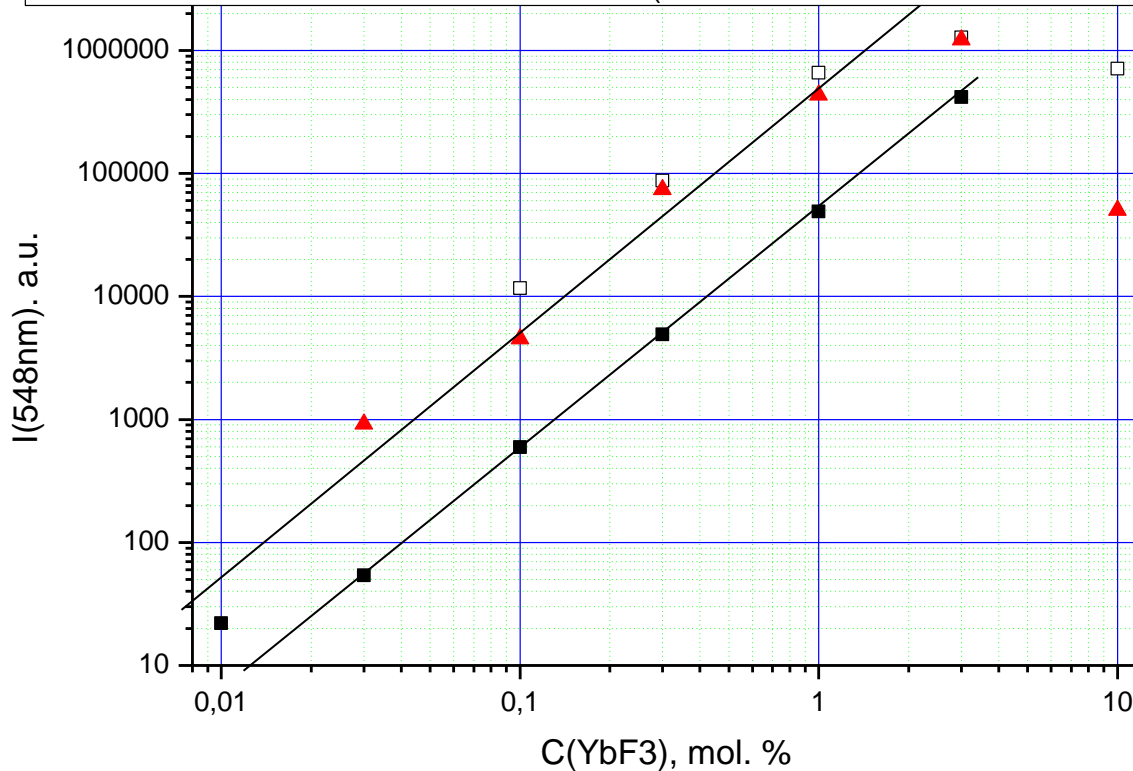


ЗАВИСИМОСТЬ ОТ МОЩНОСТИ



Зависимость от концентрации Yb-Ho

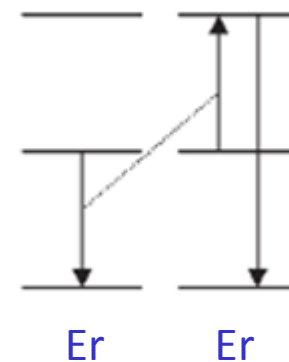
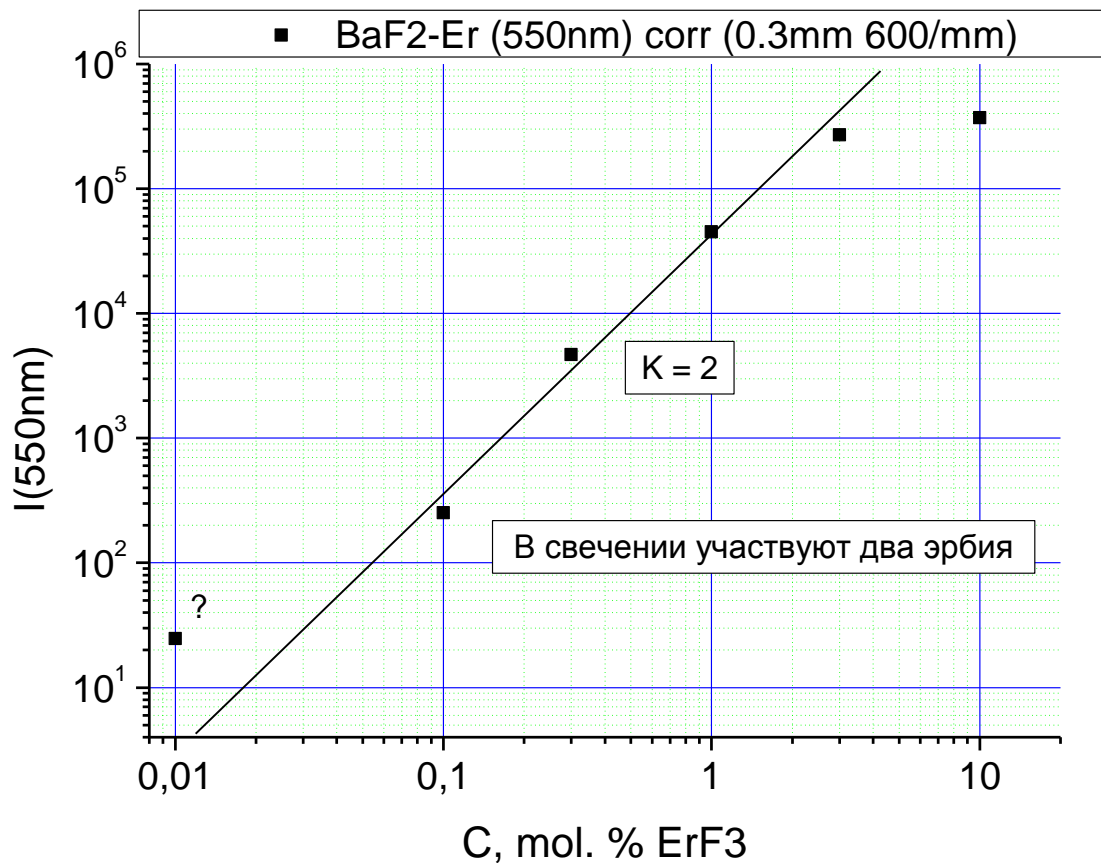
- BaF2-0.01-3% Yb 0.1% Ho RT (980nm 600/mm 548nm 0.15mm)
- SrF2-0.1-10% Yb 0.1% Ho RT (980nm 600/mm 539nm 0.15mm)
- ▲ SrF2-0.03-10% Yb 0.03% Ho RT (980nm 600/mm 548nm 0.15mm)



$$W_{13} \approx N_S^{*2} W_{SA}^2 = N_S^2 W_{12}^2 W_{SA}^2$$

for two-ion APTE

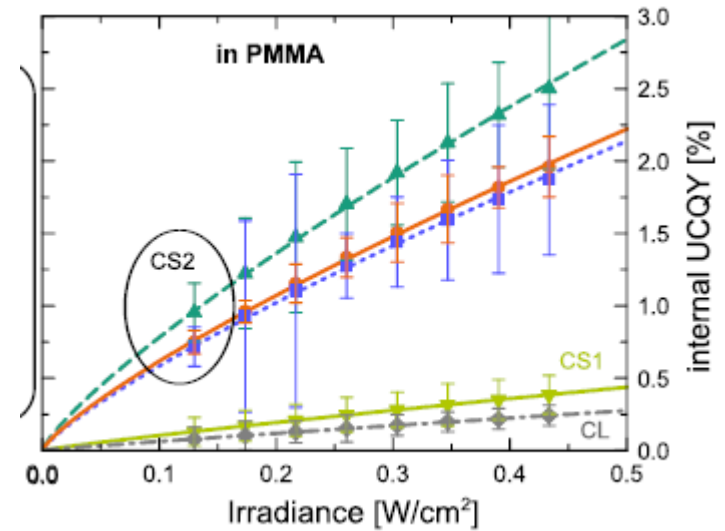
Зависимость от концентрации Er



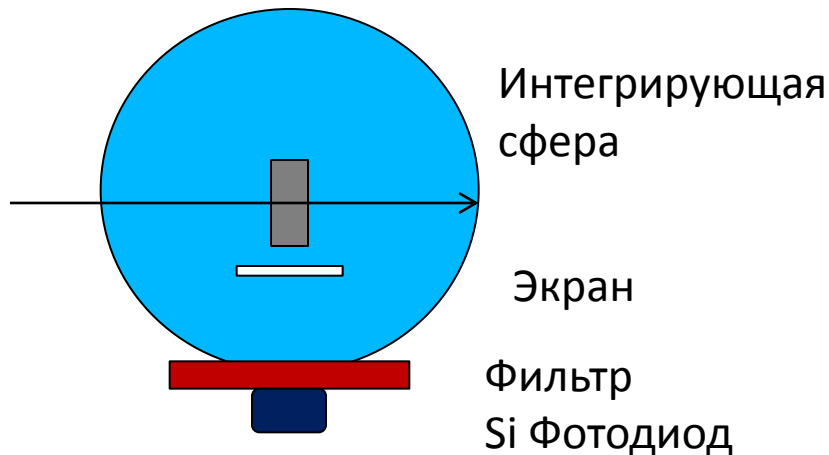
Эффективность апконверсии

$$\eta = \frac{P_{em}}{\text{(absorbed IR power)}} \cdot$$

$$\eta_{S,n} = \frac{P_{em}}{(P_{ex})^{n-1} \text{(absorbed IR power)}} \text{ (mW/cm}^2\text{)}^{-(n-1)}$$



S.Fisher et.al. J.Appl. Phys. **118**, 193105 (2015)



кристалл	YbF ₃ (3%) – HoF ₃ (0.1 %) *10 ² (см ² /W)
CaF ₂	0.082
SrF ₂	0.17
BaF ₂	0.22

Эффективность апконверсии

Table 1. Available Measured Normalized Absolute Efficiencies for Various Upconversion Processes

matrix	ions	process	order n	temp (K)	efficiency (cm ² /W) ^{$n-1$}	ref
YF ₃	Yb ³⁺ -Er ³⁺	APTE (ETU)	2	300	$\approx 10^{-3}$	2
SrF ₂	Er ³⁺	ESA	2	300	$\approx 10^{-5}$	2
YF ₃	Yb ³⁺ -Tb ³⁺	coop. sensitiz.	2	300	$\approx 10^{-6}$	2
YbPO ₄	Yb ³⁺	coop. lumin.	2	300	$\approx 10^{-8}$	13,61
KDP		SHG	2	300	$\approx 10^{-11}$	2
CaF ₂	Eu ²⁺	two-phot. absorpt.	2	300	$\approx 10^{-13}$	2
YF ₃	Yb ³⁺ -Er ³⁺	APTE (ETU)	2	300	2.8×10^{-1}	201
vitroceramics	Yb ³⁺ -Er ³⁺	APTE (ETU)	2	300	2.8×10^{-1}	51
NaYF ₄	Yb ³⁺ -Tm ³⁺	APTE (ETU)	3	300	3.4×10^{-2}	158
YF ₃	Yb ³⁺ -Tm ³⁺	APTE (ETU)	3	300	4.25×10^{-2}	158
vitroceramics	Yb ³⁺ -Tm ³⁺	APTE (ETU)	3	300	8.5×10^{-2}	158
NaYF ₄ , Na ₂ Y ₃ F ₁₁	Yb ³⁺ -Er ³⁺	APTE (ETU)	2	300	10^{-2} to 2×10^{-4}	191
NaYF ₄	Yb ³⁺ -Er ³⁺	APTE (ETU)	2	300	2.5×10^{-4}	16
NaYF ₄	Yb ³⁺ -Tm ³⁺	APTE (ETU)	3	300	5.5×10^{-2}	191
NaYF ₄	Yb ³⁺ -Tm ³⁺	APTE (ETU)	3	300	3×10^{-7}	16
fluorohafnate glass	Yb ³⁺ -Tm ³⁺	APTE (ETU)	2	300	6.4×10^{-3}	129
fluorohafnate glass	Yb ³⁺ -Ho ³⁺	APTE (ETU)	2	300	8.4×10^{-4}	129
vitroceramics	Yb ³⁺ -Tm ³⁺	APTE (ETU)	2	300	3.5×10^{-1}	157
vitroceramics	Yb ³⁺ -Tm ³⁺	APTE (ETU)	3	300	3.6×10^{-3}	157
ThBr ₄	U ⁴⁺	ESA	2	300	2×10^{-6}	161
SrCl ₂	Yb ³⁺ -Yb ³⁺	coop. lumin.	2	100	1.7×10^{-10}	80
SrCl ₂	Yb ³⁺ -Tb ³⁺	coop. sensitiz.	2	300	8×10^{-8}	80
SrCl ₂	Yb ³⁺ -Tb ³⁺	coop. sensitiz.	2	100	1.8×10^{-8}	80

ЭФФЕКТИВНОСТЬ АПКОНВЕРСИИ

Tab. 6.1 Typical examples of the mechanisms in which higher-energy emission light is generated from the original excitation light. The processes are schematically shown in the parts of Fig. 6.1 as indicated, and are further discussed in the text.

Fig. 6.1	Mechanism	Typical example	Efficiency
(a)	Anti-Stokes Raman	Silicon crystals	$\sim 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$
(b)	2-Photon excitation	$\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$	$\sim 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$
(c)	SHG	KH_2PO_4 crystals	$\sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$
(d)	Cooperative luminescence	$\text{YbPO}_4:\text{Yb}^{3+}$	$\sim 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$
(e)	Cooperative sensitization	$\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	$\sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$
(f)	ESA	$\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$	$\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$
(g)	ETU	$\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}$	$\sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$
(h)	Sensitized ETU	$\text{NaYF}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	$\sim 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$

Luminescence From Theory to Applications

Edited by Cees Ronda

2008 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Заключение

В спектрах люминесценции нами наблюдались полосы Ho^{3+} при 542 нм ($^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 - ^5\text{I}_8$), 650 нм ($^5\text{F}_5 - ^5\text{I}_8$), 752 нм ($^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 - ^5\text{I}_7$) и 1150-1180 нм ($^5\text{I}_7 - ^5\text{I}_8$), с развитой структурой вследствие взаимодействия с кристаллическим полем. Структуры полос Ho^{3+} при возбуждении лазером 980 нм (апконверсия) и при возбуждении 532 нм, попадающем в край полосы Ho^{3+} , значительно отличаются. Все это вызвано близким расстоянием между ионами Yb-No в апконверсионном центре, что приводит к возмущению переходов в ионе гольмия.

Обнаружена сильная экспоненциальная зависимость интенсивности апконверсионного свечения Ho^{3+} от концентрации Yb^{3+} и слабая зависимость от концентрации гольмия.